

508,859

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO 24 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

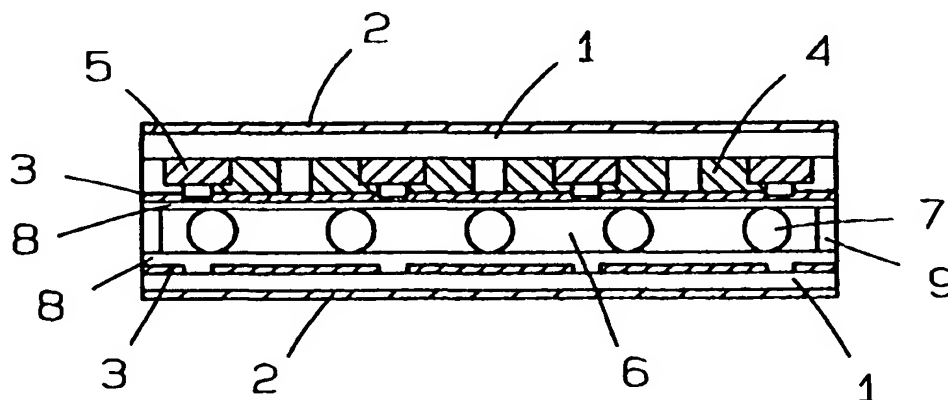
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/081328 A1

- (51) 国際特許分類: G02F 1/1339 郡 水口町 泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 上田 倫久 (UEDA, Michihisa) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町 百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03699
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-86048 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002) JP  
特願2002-102848 2002 年 4 月 4 日 (04.04.2002) JP  
特願2002-179970 2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002) JP
- (74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区 西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区 西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大口 善之 (OGUCHI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, AND SPACER PARTICLE DISPERSION

(54) 発明の名称: 液晶表示装置の製造方法、液晶表示装置用基板、液晶表示装置用基板の製造方法、及び、スペーサ粒子分散液



(57) Abstract: A method for manufacturing a liquid crystal display device in which spacer particles can be accurately arranged in arbitrary positions on a substrate by an ink-jet method, a substrate for a liquid crystal display device, a method for manufacturing a substrate for a liquid crystal display device, and a spacer particle dispersion are disclosed. In the method for manufacturing a liquid crystal display device in which a spacer particle dispersion is ejected by an ink-jet method and spacer particles are arranged in arbitrary positions on a substrate, the landing diameter  $D_1$  of the spacer particle dispersion landing in the substrate and the adhesion diameter  $D_2$  of the spacer particle left after the spacer particle dispersion dries satisfy the relation (1) below.  $D_2 < (D_1 \times 0.5)$  (1)

[続葉有]



WO 03/081328 A1



---

(57) 要約:

本発明によれば、インクジェット方式によってスペーサ粒子を基板上の任意の位置に正確に配置することができる液晶表示装置の製造方法、液晶表示装置用基板、液晶表示装置用基板の製造方法、及び、スペーサ粒子分散液を提供できる。

本発明は、インクジェット方式によりスペーサ粒子分散液を吐出してスペーサ粒子を基板上の任意の位置に配置する液晶表示装置の製造方法であって、前記基板上に着弾した前記スペーサ粒子分散液の着弾径 $D_1$ と、前記スペーサ粒子分散液が乾燥した後に残るスペーサ粒子付着径 $D_2$ とが下記式(1)の関係を満たす液晶表示装置の製造方法である。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \quad (1)$$

## 明細書

液晶表示装置の製造方法、液晶表示装置用基板、液晶表示装置用基板の製造方法、及び、スペーサ粒子分散液

## 5 技術分野

本発明は、インクジェット方式によってスペーサ粒子を基板上の任意の位置に正確に配置することができる液晶表示装置の製造方法、液晶表示装置用基板、液晶表示装置用基板の製造方法、及び、スペーサ粒子分散液に関する。

## 10 背景技術

現在、液晶表示装置は、パソコン、携帯電子機器等に広く用いられている。

図1に液晶表示装置の一例を示す断面図を示した。図1に示されるように、一般に、液晶表示装置は、内側に透明電極3、配向膜8、カラーフィルタ4、ブラックマトリクス5等が配置され、外側に偏光板2が配置された2枚の透明基板1が、これらの周囲に配設されたシール材9を介して対向配置され、形成された空隙に液晶6が封入された構成となされている。また、透明基板1は、更に画素電極が配置された表示部となる画素領域と、画素電極の配置されない遮光領域とに分けられる。この液晶表示装置において、2枚の透明基板1の間隔を規制し、適正な液晶層の厚み（セルギャップ）を維持する目的で使用されているのがスペーサ粒子7である。

スペーサ粒子7を配置する方法としては、従来は、画素電極が形成された基板上にスペーサ粒子をランダムかつ均一に散布していた。しかし、この方法では、画素電極上、即ち、液晶表示装置の表示部にもスペーサ粒子が配置されてしまう。スペーサ粒子は、通常、合成樹脂やガラス等からなることから、画素電極上にスペーサが配置されると、偏光が乱されて偏光性を失ういわゆる消偏現象が生じて、スペーサ部分が光り漏れを起こしたり、スペーサ表面での液晶の配向が乱れて光抜けが起こりコントラストや色調が低下したりして表示品質が悪化することがあるという問題点があった。とりわけ、TFT液晶表示装置においては、基板に圧力がかかった時にTFT素子を破損させてしまうという重大な問題点が発生する

ことがあった。

これに対して、透明基板の表示部となる画素領域以外の部分、即ち、遮光領域のみにスペーサ粒子を配置して、このような問題点を克服する試みがなされている。例えば、特開平4-198919号公報には、開口部を有するマスクの開口部と基板上の遮光領域とを位置合わせた後に、スペーサ粒子をマスクの開口部のみ配置する方法が開示されており、また、特開平6-258647号公報には、感光体に静電的にスペーサ粒子を吸着させた後に透明基板に転写する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、基板に直接マスクや感光体を接触させる必要があることから、基板上の配向膜が損傷して表示品質の低下を来すことがあるという問題点があった。

また、特開平10-339878号公報には、基板上の画素電極に電圧を印加したところに、同極に帯電させたスペーサ粒子を散布することにより、静電的斥力によって遮光領域にスペーサ粒子を配置させる方法が開示されている。しかしながら、この方法では、配置させるパターンに沿った電極を必要とすることから、スペーサ粒子を完全に任意の位置に配置することは不可能であり、適用できる液晶表示装置の種類が制約されるという問題点があった。

一方、特開昭57-58124号公報には、スペーサ粒子分散液をインクジェットプリントプリンタを用いて基板上に配置する方法が開示されている。この方法は、基板に直接接触させることなく、また、任意の位置に任意のパターンでスペーサを配置することができるので極めて有効な方法であると思われた。ところが、近年の電子機器の精密化、小型化、多様化に伴い、液晶表示装置にも、ますます、小型でしかも高いコントラスト等の高性能が求められるようになってきた。これにより、スペーサ粒子を配置すべき遮光領域の幅は10～30 $\mu$ m程度となり、このような狭い領域に選択的にスペーサを配置するためには、非常に高度なインクジェット装置の吐出精度が要求されるとともに、いくつかの問題点も持ち上がってきた。

第1の問題点は、インクジェット法によって吐出する液滴の大きさを、スペーサを配置しようとする領域の大きさ以下に制御できないということである。一般

に、インクジェット法によって吐出した液滴が基板上に着弾した着弾径は、約40～200  $\mu\text{m}$ である。これ以上液滴を小さくしようとすると、ノズルの口径を小さくしなければならないが、現状のインクジェット装置のノズル口径は最低でも20  $\mu\text{m}$ 程度、スぺーサ粒子の粒子径は2～10  $\mu\text{m}$ 程度であることから、ノ

- 5   ズル口径をこれ以上小さくするとノズル閉塞や吐出の不安定化を招いてしまう。  
10   インクジェット装置によって吐出された液滴を所定の区画（位置）に正確に収めるための一つの方法として、被吐出面の所定の区画の液滴に対する濡れ性を制御する方法が検討されている。例えば、インクジェット装置の吐出液としてはしばしば水性溶液が使用されるが、このような水性溶液は、金属表面のような高極  
15   性の被吐出面に対しては濡れ広がるが、樹脂表面のような低極性の被吐出面に対しては濡れ広がらない特性を有する。

- このような特性を利用した例として、例えば、特開平6-347637号公報では、液晶表示装置のカラーフィルタを製造するにあたり、画素領域と遮光領域とが形成された基板上の特定の画素領域にのみ対応する色のインクを用いる印刷  
15   方法が開示されている。この方法においては、基板上の遮光領域にフォトレジスト法によって撥水性の区画を形成しており、同様にしてスぺーサ粒子をインクジェット装置を用いて配置する場合にも、この方法を適用することができるものと考えられる。液晶表示装置の基板には、通常液晶の配向状態を規制するために配向膜と呼ばれる例えばポリイミド樹脂膜が形成されていて、この配向膜上にスぺー  
20   サ粒子を配置する。特開平6-347637号公報に開示された方法により基板上にスぺーサ粒子を配置しようとするれば、例えば、配向膜上にアクリル酸共重合体等の感光性アルカリ可溶性樹脂の塗膜を形成し、フォトリソグラフ処理を施して、スぺーサ粒子を配置しようとする位置のみの配向膜表面を高極性化することが考えられる。しかしながら、実際には、配向膜の表面には液晶の配向方向を  
25   規制するために、例えばナイロンやレーヨン等によるラビング加工が施されており、このように精密に加工された配向膜の表面にフォトリソグラフ処理を施すことは極めて困難である。また、高極性塗膜は配向膜上に凸状に存在するため、高極性塗膜を部分的に形成させた後にラビング処理を施そうとするれば、本質的に接

着性の乏しい配向膜表面の高極性塗膜が剥離してしまい、スペーサ粒子を所定の区画に選択的に配置することができなくなる。このように現実的には、配向膜という特殊な表面状態を必要とする塗膜上に極性の異なる領域を形成させるのは技術的に極めて困難なことであった。

- 5 第2の問題点は、スペーサ粒子分散液中におけるスペーサ粒子の分散性の問題である。インクジェット装置のなかでも、スペーサ粒子分散液の吐出に好適に用いられるピエゾ式インクジェット装置では、吐出させる液体の表面張力は25～55 mN/mであることが好適であるといわれている。ところが、従来のスペーサ粒子は、一般に、低級アルコールやフロン、水等の表面張力が30 mN/m以下である媒体中に分散させることを前提にしていたことから、インクジェット用
- 10 に適した比較的高表面張力の媒体中には分散させにくい。特開2000-347191号公報には、スペーサ粒子の表面に疎水性化合物を吸着して被覆する方法が開示されているが、このような被覆粒子でも高表面張力の媒体中に完全に単粒子状に分散させることは困難である。また、表面が疎水性の粒子は、基板上の配
- 15 向膜に対する親和性が低いので、その固着性が充分ではなく、配置したスペーサ粒子が液晶セル内部で衝撃等の原因によって移動し、配向膜を損傷させることも考えられる。また、吸着作用を主体とした被覆方法では疎水性化合物を完全にスペーサ粒子の表面に固定化することが難しく、保存中に疎水性化合物の一部がインク中に溶出して、基板に吐出した際に配向膜上を覆ったり、液晶セル中で液晶
- 20 中に溶出したりする等して、液晶表示装置の表示品質の不良を惹起するという問題点もある。更に、画素上にはみ出したスペーサ粒子の周囲の液晶の異常配向による光抜けを防ぐ必要があるが、液晶の異常配向制御に有効に機能することが知られている疎水性の官能基の導入は、インクジェットインク用の媒体中にスペーサ粒子を単粒子状に分散させることとは相反する方向である。このように、ス
- 25 ーサ粒子に要求される性質は非常に複雑に絡み合い、優れた分散性を保持しながら全ての要求を満足することは困難であるのが現状であった。

#### 発明の要約

本発明の目的は、インクジェット方式によってスペーサ粒子を基板上の任意の

位置に正確に配置することができる液晶表示装置の製造方法、液晶表示装置用基板、液晶表示装置用基板の製造方法、及び、スペーサ粒子分散液を提供することである。

本発明 1 は、インクジェット方式によりスペーサ粒子分散液を吐出してスペーサ粒子を基板上の任意の位置に配置する液晶表示装置の製造方法であって、上記基板上に着弾した上記スペーサ粒子分散液の着弾径  $D_1$  と、上記スペーサ粒子分散液が乾燥した後に残るスペーサ粒子付着径  $D_2$  とが下記式 (1) の関係を満たす液晶表示装置の製造方法である。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \quad (1)$$

本発明 1 の液晶表示装置の製造方法においては、スペーサ粒子分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度が上記スペーサ粒子分散液に含有される最も低沸点の液体の沸点より  $20^\circ\text{C}$  以上低い温度であることが好ましく、スペーサ粒子分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度が上記スペーサ粒子分散液に含有される最も低沸点の液体の沸点より  $20^\circ\text{C}$  以上低い温度であり、かつ、スペーサ粒子分散液が完全に乾燥するまでの間の基板表面温度が  $90^\circ\text{C}$  以下であることが好ましい。また、上記スペーサ粒子分散液は、沸点  $100^\circ\text{C}$  未満の液体を  $10 \sim 80$  重量%含有する媒体とスペーサ粒子とからなり、上記スペーサ粒子の含有量が  $0.05 \sim 5$  重量%であることが好ましく、更に、沸点  $100^\circ\text{C}$  未満の液体  $10 \sim 80$  重量%と沸点  $150^\circ\text{C}$  以上の液体  $80 \sim 10$  重量%とを含有する媒体とスペーサ粒子とからなり、上記スペーサ粒子の含有量が  $0.05 \sim 5$  重量%であることが好ましい。更に、上記スペーサ粒子分散液は、基板上の配向膜に対する接触角が  $25 \sim 70^\circ$  であることが好ましい。

本発明 2 は、一定のパターンに従って配列した画素領域と上記画素領域を画する遮光領域とからなるカラーフィルタが形成された液晶表示装置用の基板であって、上記画素領域に相当する領域にはスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_b$  である配向膜が存在し、上記遮光領域に相当する領域の少なくとも一部にはスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_a$  である部分が存在し、かつ、上記  $\theta_b$  と  $\theta_a$  とが下記式 (2) で表される関係を満たす液晶表示装置用基板である。

$$\theta_a < \theta_b$$

(2)

本発明 2 の液晶表示装置用基板を製造する方法であって、基板の全表面にスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_b$  である配向膜を均一に形成した後、スペーサ粒子を配置したい位置に非接触エネルギー照射を行い配向膜を除去又は改質して、スペーサ粒子分散液に対する接触角を  $\theta_a$  とする液晶表示装置用基板の製造方法もまた、本発明の 1 つである。本発明 2 の液晶表示装置用基板を製造する方法であって、スペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_a$  である表面を有する基板に、感光性ポリイミド系樹脂前駆体又は感光性ポリイミド系樹脂を均一に塗工し、マスクを介して露光及び現像して、スペーサ粒子を配置したい位置以外の基板表面上にパターン状にポリイミド系樹脂からなる配向膜を形成し、かつ、上記配向膜の表面のスペーサ粒子分散液に対する接触角を  $\theta_b$  とする液晶表示装置用基板の製造方法もまた、本発明の 1 つである。

本発明 2 の液晶表示装置用基板を用いて液晶表示装置を製造する方法であって、上記液晶表示装置用基板のスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_a$  である部分にスペーサ粒子分散液を吐出してスペーサ粒子を配置する液晶表示装置の製造方法もまた、本発明の 1 つである。

本発明 3 は、無機系微粒子及び／又は有機系微粒子の表面に、親水性官能基及び／又は炭素数 3 ～ 22 のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合しているスペーサ粒子と、水及び／又は親水性有機溶剤からなり、20℃における表面張力が 25 ～ 50 mN/m である媒体とからなり、上記スペーサ粒子が上記媒体中に単粒子状に分散しているスペーサ粒子分散液である。上記ビニル系単量体は、親水性官能基を有するビニル系単量体 30 ～ 80 重量%と、炭素数 3 ～ 22 のアルキル基を有するビニル系単量体 20 ～ 60 重量%とを含有していることが好ましい。また、上記親水性官能基は、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基及びチオエーテル基よりなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

図面の簡単な説明



図1は、液晶表示装置の一例を示す断面図である。図2は、実施例7、8で用いた基板上のスペーサ粒子を配置する位置を示す模式図である。

図中、1は透明基板を表し、2は偏光板を表し、3は透明電極を表し、4はカラーフィルタを表し、5はブラックマトリクスを表し、6は液晶を表し、7はスペーサ粒子を表し、8は配向膜を表し、9はシール材を表す。

#### 発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

本発明1は、インクジェット方式によりスペーサ粒子分散液を吐出してスペーサ粒子を基板上の任意の位置に配置する液晶表示装置の製造方法であって、基板上に着弾したスペーサ粒子分散液の着弾径 $D_1$ と、スペーサ粒子分散液が乾燥した後に残るスペーサ粒子付着径 $D_2$ とが下記式(1)の関係を満たす液晶表示装置の製造方法である。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \quad (1)$$

これは、スペーサ粒子分散液が基板上に着弾した後、その乾燥過程においてスペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子が着弾液滴の中央部付近に集まることを意味する。これにより、インクジェット法により吐出可能な液滴径の液滴をスペーサ粒子分散液を吐出して、液滴径より小さな領域にスペーサ粒子を配置することが可能になる。

本発明者らは、鋭意検討の結果、一定の性質を有するスペーサ粒子分散液を用い、また、基板上に着弾した後の乾燥工程を一定の条件により行うことにより、基板上に着弾したスペーサ粒子分散液の着弾径 $D_1$ と、スペーサ粒子分散液が乾燥した後に残るスペーサ粒子付着径 $D_2$ とを上記式(1)の関係を満たすようにできることを見出し、本発明1を完成するに至った。

なお、本明細書においてスペーサ粒子分散液の着弾径とは、基板上に着弾したスペーサ粒子分散液の液滴の外径を意味し、スペーサ粒子付着径とは、スペーサ粒子分散液を乾燥させたときに基板上に残るスペーサ粒子の付着範囲の外径を意味する。

上記スペーサ粒子分散液は、スペーサ粒子と媒体とからなる。上記スペーサ粒子としては特に限定されず、例えば、シリカ等の無機系材料からなるものや、樹脂等の有機系材料からなるもの等が挙げられる。なかでも、樹脂からなるスペーサ粒子は、液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない適度の硬度を有し、配向膜の熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随しやすく、更にセル内部での移動が比較的少ないという点で好ましい。

上記スペーサ粒子を構成する樹脂は、単官能単量体及び／又は多官能単量体を重合することにより得ることができる。なかでも、単官能単量体と多官能単量体との共重合体が強度等の点から好適である。この場合、上記多官能単量体の割合は50重量%以下であることが好ましい。より好ましくは30重量%以下である。

上記単官能単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。これら単官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記多官能単量体としては特に限定されず、例えば、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びその誘導体、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）ア

- クリレート等のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）アクリレート等の2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシポリエトキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）アクリレート、2, 2-水添ビス〔4-（アクリロキシポリエトキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシポリプロポキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら多官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- 上記重合の際には重合開始剤が用いられる。上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物等が挙げられる。上記重合開始剤の使用量としては、通常、重合性単量体100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。

- 上記単量体を重合してスペーサ粒子を製造する方法としては特に限定されず、例えば懸濁重合、シード重合、分散重合等が挙げられる。

- 上記懸濁重合とは、重合性単量体及び重合開始剤よりなる単量体組成物を、目的とする粒子径となるよう貧溶媒中に分散し重合する方法である。上記懸濁重合によれば、粒子径分布が比較的広く多分散の粒子が得られることから、分級操作を行うことにより多品種の粒子径のスペーサ粒子を製造することができる。

上記懸濁重合に使用する分散媒としては、通常、水に分散安定剤を加えたものが使用される。上記分散安定剤としては、媒体中に可溶の高分子、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロー

ス、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。また、ノニオン性又はイオン性の界面活性剤も適宜使用される。上記懸濁重合の重合条件は、重合開始剤や重合性単量体の種類により異なるが、通常、重合温度は50～80℃、重合時間は3～24時間が好適である。

- 5      上記シード重合とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成した単分散の種粒子に、更に重合性単量体を吸収させ重合することにより、所定の粒子径にまで膨らませる重合方法である。シード重合によれば、分級を行うことなく単分散粒子が得られることから、特定の粒子径のスペーサ粒子を大量に製造することができる。上記種粒子に用いられる有機単量体としては特に限定されないが、種粒子の組成は、シード重合時の相分離を抑えるために、シード重合時の単量体成分と近い物を使うことが好ましく、例えば、芳香族系ジビニル単量体に対してはスチレン系、アクリル系マルチビニル単量体に対してはアクリル系が好ましい。種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布にも反映されるので、できるだけ単分散であることが好ましく、CV値として5%以下であることが好ましい。
- 10      また、シード重合に際しては必要に応じて分散安定剤を用いることもできる。このような分散安定剤としては、媒体に可溶の高分子が好適であり、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。また、ノニオン性又はイオン性の界面活性剤も適宜使用される。
- 15      シード重合においては、種粒子1重量部に対して、重合性単量体を20～100重量部加えることが好ましい。20重量部以下であると、得られるスペーサ粒子の強度が不十分となることがあり、100重量部を超えると、シード重合時に粒子合着等により粒子径分布が広がることがある。

- 25      上記分散重合とは、重合性単量体は溶解するが生成した樹脂は溶解しない貧溶媒系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加することにより生成ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。分散重合によれば、分級を行うことなく単分散粒子が得られることから、特定の粒子径のスペーサ粒子を大量に製造することができる。

分散重合においては、一般に、多官能単量体を用いた場合には得られた粒子の凝集が起きやすく、安定に単分散架橋粒子を得ることが難しいが、条件を選定することにより、架橋成分を含んだ単量体を重合することが可能となる。ただし、重合時の凝集や強度の観点からは、多官能単量体の割合は全単量体中の50重量%以上であることが好ましい。50重量%未満であると、重合時に形成される微粒子表面が溶媒中で柔らかいために、微粒子同士の衝突により合着が引き起こされ微粒子径分布が広くなり、更には凝集体となってしまうことがある。また、たとえ単分散性を保っても、架橋密度が少ないとスペーサ粒子としての十分な破壊強度が得られにくいことがある。

- 10 分散重合において重合時に使用する媒体としては、使用する重合性単量体によって適宜決定されるが、一般的に好適な有機溶媒としては、例えば、アルコール類、セロソルブ類、ケトン類又は炭化水素を挙げることができ、更にこれらを単独又はこれらと相溶する他の有機溶剤、水等との混合溶媒が挙げられる。混合溶媒に用いられる有機溶剤としては、例えば、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、酢酸エチル、メタノール、エタノール、  
15 プロパノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類等が挙げられる。

- 上記スペーサ粒子は、10%変位した時の圧縮弾性率（10%K値）が200  
20 0～15000MPaであることが好ましい。2000MPa未満であると、表示素子を組立てる際のプレス圧により、スペーサ粒子が変形して適切なギャップが保てないことがあり、15000MPaを超えると、表示素子に組み込んだ際に基板上の配向膜を傷つけて表示異常が発生することがある。なお、上記10%K値は、例えば、特表平6-503180号公報に準拠して微小圧縮試験器（島  
25 津製作所社製、PCT-200）を用い、ダイヤモンド製の直径50 $\mu$ mの円柱の平滑端面で、微粒子を10%歪ませるための加重から求めることができる。

上記スペーサ粒子は、表示素子のコントラスト向上のために着色されていてもよい。上記スペーサ粒子を着色する方法としては、例えば、カーボンブラック、

分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等を含有させる方法；スぺーサ粒子の表面に有機物の膜を形成し、これを高温で分解又は炭化する方法等が挙げられる。なお、スぺーサ粒子を形成する材質自体が色を有している場合には着色せずにそのまま用いてもよい。

- 5 上記スぺーサ粒子は、表面に接着層を設けたり、周辺の液晶の配向を乱さないための表面修飾を行ったりしてもよい。上記表面修飾を施す方法としては、特開平 1-247154 号公報に開示されているようなスぺーサ粒子の表面に樹脂を析出させて修飾する方法；特開平 9-113915 号公報に開示されているようなスぺーサ粒子の表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法；特
- 10 開平 11-223821 号公報に記載のようなスぺーサ粒子の表面でグラフト重合を行う方法等が挙げられる。なかでも、スぺーサ粒子の表面に化学的に結合した表面層を形成することが、液晶表示装置のセル中で表面層の剥離や液晶への溶出という問題が少ないので好ましく、例えば、スぺーサ粒子の表面の還元性基に酸化剤を反応させラジカルを発生させることで、表面にグラフト重合を行う方法
- 15 が、高密度かつ十分な厚みを有する表面層を形成できることから好ましい。

- また、スぺーサ粒子の表面にビニル系単量体を重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により化学的に結合固定されてなる表面被覆層が形成されていてもよい。このような表面被覆層は、インクジェットインクの液体中や液晶表示装置のセル中で、表面被覆層の剥離や溶出等の問題を生じることが少ないので
- 20 好ましい。

- 上記ビニル系熱可塑性樹脂を構成するビニル系単量体としては、特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1,4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリルアルコール、グリセリンモノアリルエーテル等の水
- 25 酸基を有するビニル系単量体；（メタ）アクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸及びそれらの $\alpha$ -アルキル誘導体又は $\beta$ -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類；上記不飽和ジカルボン酸類のモノ 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルエ

ステル誘導体等のカルボキシル基を有するビニル系単量体；*t*-ブチルアクリル  
アミドスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロ  
パンスルホン酸等のスルホン基を有するビニル系単量体；ビニルホスフェート、  
2-（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェート等のホスホン基を有する  
5 ビニル系単量体；ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチル  
メタクリレート等のアクリロイル基を有するアミン類等のアミノ基を有するビ  
ニル系単量体；（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレートの末端アルキル  
エーテル、（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレートの末端アルキル  
エーテル、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のエーテル基を有す  
10 るビニル系単量体；（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミ  
ド、ビニルピロリドン等のアミド基を有するビニル系単量体；メチル（メタ）ア  
クリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、  
*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブ  
チル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル  
15 （メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（  
メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ  
）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリ  
レート、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、  
ベンジル（メタ）アクリレート、メル- $\alpha$ -クロル（メタ）アクリレート、グリ  
20 シジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；アクリロニト  
リル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；フェニルマレイミド、シクロ  
ヘキシルマレイミド等のマレイミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビ  
ニルエステル類；エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエー  
テル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類；エ  
25 チレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、ブタジエン等のオレフィン類；  
；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン及びその誘導体等の1分子中に少  
なくとも1個の重合性不飽和二重結合を有するビニル系単量体が挙げられる。こ  
れらのビニル系単量体は、単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されても

よい。

上記スぺーサ粒子分散液における上記スぺーサ粒子の含有量は、0.05～5重量%であることが好ましい。0.05重量%未満であると、吐出された液滴中にスぺーサ粒子を含まなくなる確率が高くなり、5重量%を超えると、インクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなったり、着弾した分散液滴中に含まれるスぺーサの数が多くなり過ぎて乾燥過程でスぺーサ粒子の移動が起こりにくくなったりすることがある。より好ましくは0.1～2重量%である。

上記スぺーサ粒子は、スぺーサ粒子分散液中に単粒子状に分散されていることが好ましい。スぺーサ粒子分散液中に凝集物が存在すると、吐出精度が低下するばかりでなく、著しい場合はインクジェット装置のノズルに閉塞を起こすことがある。

上記スぺーサ粒子分散液の媒体としては、室温で液体状であれば特に限定されず、なかでも、水溶性又は親水性の液体が好ましい。一般に、インクジェット装置のヘッドは、親水性の液体において安定に吐出できる傾向にある。疎水性の強い溶剤を用いた場合には、ヘッドを構成する部材を侵したり、部材を接着する接着剤の一部を溶かしたりすることがある。上記媒体は、また、基板の表面に形成された配向膜中に浸透したり溶解したりする配向膜汚染性があってはならない。上記配向膜は、通常、ポリアミド樹脂からなり表面をラビング処理して液晶の配向を制御している。

上記水溶性又は親水性の液体としては、例えば、水その他、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のモノアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコールの多量体；エチレングリコール及びエチレングリコールの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエ



- ーテル類；モノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のプロピレングリコールの多量体；プロピレングリコール及びジプロピレングリコールの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、
- 5 モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類；モノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類；1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-
- 10 メチルー1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチルー2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類；ジオール類のエーテル誘導体；ジオール類のアセテート誘導体；グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-
- 15 ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類又はそのエーテル誘導体；アセテート誘導体等；ジメチルスルホキシド、チオジグリコール、N-メチルー2-ピロリドン、N-ビニルー2-ピロリドン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジン、スルフォラン、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、 $\alpha$ -テルピネオール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルスルホン、ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルウレア、N, N-ジエチルエタノールアミン、アビエチノール、ジアセトンアルコール、尿素等が挙げられる。
- 25 上記スペーサ粒子分散液の媒体は1気圧の条件下における沸点が100℃未満の液体を含有することが好ましい。このような液体は、スペーサ粒子分散液を基板上に吐出してから乾燥させる際に、比較的低い温度で揮発することから、乾燥温度を低く設定することができる。乾燥温度を低く設定すれば、媒体の乾燥の際

に配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうのを抑制することができる。より好ましくは、沸点70℃以上100℃未満の有機溶剤を含有するである。このような有機溶剤としては、例えば、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール等の低級モノアルコール類や、アセトン等が挙げられる。

- 5 上記沸点100℃未満の液体は、20℃における表面張力が25mN/m以下であることが好ましい。一般に、インクジェット装置は、吐出する液体の表面張力が25～50mN/mであると良好な吐出精度を示す。一方、基板上に吐出された分散液滴の表面張力が高い方が、スぺーサ粒子を乾燥過程で移動させやすい。沸点100℃未満の液体の表面張力が25mN/m以下であると、吐出時にはス
- 10 ぺーサ粒子分散液の表面張力を比較的低くでき良好な吐出精度が得られる一方、基板上に着弾後はスぺーサ粒子分散液中の他の成分より先に揮散するため分散液の表面張力が高くなり、スぺーサの移動が起こり易くなる。

- 上記スぺーサ粒子分散液における、上記沸点100℃未満の液体の含有量は、10～80重量%であることが好ましい。10重量%未満であると、本発明1の
- 15 液晶表示装置の製造方法で適用される比較的低い乾燥温度において、分散液の乾燥速度が遅くなり、生産効率が低下することがあり、80重量%を超えると、インクジェット装置のノズル付近のスぺーサ粒子分散液が乾燥し易くなり、インクジェット吐出性を損なったり、スぺーサ粒子分散液の製造時やタンクで乾燥しやすくなったりし、凝集粒子の発生する可能性が高くなる。

- 20 上記スぺーサ粒子分散液の媒体は1気圧の条件下における沸点が150℃以上の液体を含有することが好ましい。このような液体は、スぺーサ粒子分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥して吐出精度が低下するのを防いだり、スぺーサ粒子分散液の製造時やタンクで乾燥して凝集粒子が発生するのを抑制したりする。より好ましくは、150℃以上200℃以下の液体を含有すること
- 25 である。このような液体としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の低級アルコールエーテル類が挙げられる。

上記沸点150℃以上の液体は、20℃における表面張力が30mN/m以上

であることが好ましい。30 mN/m以上であると、スペーサ粒子分散液の液滴が基板上に着弾後、より低沸点の液体が揮散した後に、スペーサ粒子分散液の表面張力が高く保たれ、スペーサの移動が起こり易くなる。

上記スペーサ粒子分散液における、上記沸点150℃以上の含有量は、10～80重量%であることが好ましい。10重量%未満であると、スペーサ粒子分散液の乾燥による吐出精度低下や凝集粒子の発生が起こり易くなることがあり、80重量%を超えると、乾燥時間が著しくかかり効率が低下するばかりでなく、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示画質の低下が起こり易くなる。

上記スペーサ粒子分散液の媒体は、その他にも例えば、接着性を付与する目的で接着成分を含有してもよいし、スペーサ粒子の分散性を改良したり、表面張力や粘度等の物理特性を制御して吐出精度を改良したり、スペーサ粒子の移動性を改良する目的で各種の界面活性剤や粘性調整剤等を含有してもよい。上記スペーサ粒子分散液の媒体は、また、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、粘性調整剤、pH調整剤、消泡剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤等の各種添加剤の1種類又は2種類以上を含有してもよい。

上記スペーサ粒子分散液は、基板上の配向膜に対する接触角が25～70°であることが好ましい。25°未満であると、スペーサ粒子分散液の液滴が基板上に着弾後スペーサ粒子の移動が起こりにくいことがあり、70°を超えると、スペーサ粒子分散液を精度よく吐出することが困難となることがある。

次に、本発明1の液晶表示装置の製造方法における、上記スペーサ粒子分散液を基板上に吐出する工程について説明する。

本発明1の液晶表示装置の製造方法に用いるインクジェット装置としては、例えば、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出するピエゾ方式や、急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等の従来公知の装置を用いることができる。上記インクジェット装置のノズルの口径は、20～100 μmであることが好ましい。20 μm未満であると、スペーサ粒子の粒子径が2～10 μmのスペーサ粒子分散液を吐出したときに、粒子径との差が小さすぎて吐

出精度が低下し、著しい場合はノズルが閉塞し吐出ができなくなることがある。

100  $\mu\text{m}$ を超えると、吐出される液滴が大きくなり、着弾径も大きくなるのでスぺーサを配置する精度が粗くなることがある。

上記インクジェット装置のノズルから吐出されるスぺーサ粒子分散液の液滴径は、10～80  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。液滴径を制御する方法としては、例えば、ノズルの口径を最適化する方法やインクジェット装置を制御する電気信号を最適化する方法がある。後者はピエゾ方式のインクジェット装置を用いたときに得に重要である。また、基板上に着弾する液滴径は、30～150  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。30  $\mu\text{m}$ 未満であると、ノズルの口径を非常に小さくしなければならぬので、スぺーサ粒子によるノズル閉塞やノズルの加工精度の面で問題となる。150  $\mu\text{m}$ を超えると、スぺーサ粒子を配置する精度が粗くなることがある。

本発明1の液晶表示装置の製造方法に用いる基板としては特に限定されず、例えば、ガラス板や樹脂板等の通常液晶表示装置のパネル基板として使用されるものをを用いることができる。

本発明1の液晶表示装置の製造方法においては、液用表示装置を構成する二枚の基板の、一方の基板の表面にスぺーサ粒子を配置することが好ましい。また、基板上的スぺーサ粒子はランダムに配置してもよいし、特定の位置にパターン化して配置してもよい。上記スぺーサ粒子は、光抜け等のスぺーサ粒子に起因する表示画質の低下を抑えるために、基板の非表示部分に配置することが好ましい。上記非表示部分には、画素の周囲に形成されたブラックマトリクスと呼ばれる遮光層と、TFT液晶表示装置にあってはTFT素子が位置する部分とが考えられるが、TFT素子を破壊することがないように、ブラックマトリクス部分に配置することが好ましい。また、スぺーサ粒子の配置個数は、通常1mm平方の領域に50～300個であることが好ましい。この粒子密度を満たす範囲であれば、ブラックマトリクス下のどのような部分に、どのようなパターンで配置しても構わない。

次に、本発明1の液晶表示装置の製造方法において、上記スぺーサ粒子分散液

が基板上に着弾してから、スペーサ粒子分散液中の媒体を乾燥させる工程について説明する。本発明 1 の液晶表示装置の製造方法においては、インクジェット装置のノズルから吐出されたスペーサ粒子分散液が基板に着弾した直後の着弾径を  $D_1$  と、スペーサ粒子分散液が乾燥した後に残るスペーサ粒子付着径  $D_2$  とが下

5 記式 (1) の関係を満たすように乾燥を行う。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \quad (1)$$

このようにスペーサを乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるためには、上述のようにスペーサ粒子分散液の媒体の沸点、表面張力、配向膜に対する接触角や、スペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子の濃度を好適な条件に設定するとともに、乾燥温度及び乾燥時間を好適な条件に設定することが重要になる。乾燥過程においてスペーサ粒子が基板上を移動する間に媒体がなくなってしまうように、媒体が急激に乾燥してしまう条件は好ましくない。逆に、乾燥時間が著しく長くなると、液晶表示装置の生産効率が低下してしまう。また、媒体が高温で長時間配向膜と接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置としての表示画質を損なうことがある。媒体が室温で揮発しやすくなると、インクジェット装置のノズル付近のスペーサ粒子分散液が乾燥し易くなりインクジェット吐出性を損なったり、スペーサ粒子分散液の製造時やタンク中での乾燥によって凝集粒子が生成したりする可能性がある。

これら制約条件を考慮すると、好ましい乾燥条件としては、例えば、スペーサ粒子分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度が、分散液に含まれる最も低沸点の液体の沸点よりも  $20^\circ\text{C}$  以上低い温度であることが挙げられる。基板表面温度が、最も低沸点の液体の沸点より  $20^\circ\text{C}$  低い温度を超えると、最も低沸点の液体が急激に揮散して、スペーサ粒子が移動できないばかりでなく、著しい場合は液体の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スペーサの配置精度が著しく低下することがある。

また、スペーサ粒子分散液が完全に乾燥するまでの間の基板表面温度が  $90^\circ\text{C}$  以下であることが好ましい。  $90^\circ\text{C}$  を超えると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうことがある。より好ましくは  $70^\circ\text{C}$  以下である。なお、本明

細書において完全に乾燥とは、基板上の液滴が消失した時点の意味する。

このような方法によりスペーサ粒子を配置した基板は、これと対向する基板と周辺シール剤を用いて加熱圧着し、形成された基板間の空隙に液晶を充填することによって液晶表示装置とすることができる。

- 5      本発明 1 の液晶表示装置の製造方法によれば、スペーサ粒子分散液を乾燥させる過程で、着弾時の液滴径よりも狭い範囲にスペーサ粒子を集めて配置することができるので、極めて狭い幅の非表示部分にも選択的にスペーサ粒子を配置することができる。このため、本発明 1 の液晶表示装置の製造方法により製造した液晶表示装置では、スペーサの周囲から光抜けが起こるという表示画質低下がない。
- 10      本発明 2 は、一定のパターンに従って配列した画素領域と画素領域を画する遮光領域とからなるカラーフィルタが形成された液晶表示装置用基板であって、画素領域に相当する領域にはスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta b$  である配向膜が存在し、遮光領域に相当する領域の少なくとも一部にはスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta a$  である部分が存在し、かつ、 $\theta b$  と  $\theta a$  とが下記式 (2)
- 15      で表される関係を満たす液晶表示装置用基板である。

$$\theta a < \theta b \quad (2)$$

- なお、本明細書において画素領域に相当する領域とは、液晶表示装置に組み立てた状態でカラーフィルタが形成された基板面を上面にして表示画面を水平に置いた場合に、カラーフィルタの画素領域の直下に位置する領域を意味し、遮光領域
- 20      に相当する領域とは、カラーフィルタの遮光領域の直下に位置する領域を意味する。また、本明細書において接触角とは、平面上に対象とする液体（スペーサ粒子分散液）の小滴を静置して、液滴の拡がり静止した時点の静的接触角を意味する。

- 本発明 2 の液晶表示装置用基板を用いれば、吐出されたスペーサ粒子分散液を
- 25      遮光領域に選択的に濡れ広がらせることができ、その結果、スペーサ粒子を遮光領域に選択的に配置させることができる。 $\theta b$  と  $\theta a$  とが上記式 (2) の関係を満たしていないと、スペーサ粒子を遮光領域に選択的に配置させることができなくなる。

上記接触角が  $\theta_a$  である部分は、遮光領域に相当する領域中に線状に連続的に形成されていてもよいし、任意の形状の非連続的な島状に形成されていてもよい。また、上記接触角が  $\theta_a$  である部分は、遮光領域に相当する領域よりも狭い範囲で遮光領域に相当する領域の周囲から間隔を設けて形成されることが好ましい。

- 5 接触角が  $\theta_a$  である部分が遮光領域に相当する領域の周囲に接して形成されていると、液晶が配向制御されていない部分が遮光領域に相当する領域からはみ出して、画素領域に相当する領域に液晶が配向制御されていない部分が生じるため、液晶表示装置の表示品質の不良化につながることもある。

- 10 本発明 2 の液晶表示装置用基板としては特に限定されず、例えば、ガラス板や樹脂板等の通常液晶表示装置のパネル基板として用いられるものを用いることができる。また、本発明 2 の液晶表示装置用基板の表面には、通常、液晶の配向を規制するための配向膜と呼ばれる樹脂薄膜が形成されている。上記配向膜は、通常ポリイミド系樹脂から形成されており、その表面にラビング処理を施すことにより、液晶の配向を制御している。

- 15 本発明 2 の液晶表示装置用基板を製造する方法としては特に限定されず、例えば、配向膜を一旦形成させた後に、スペーサ粒子を配置したい位置のみの配向膜を除去、改質、被覆等の方法により後加工する方法；スペーサ粒子を配置したくない位置にのみ配向膜を形成する方法等が挙げられる。これらの方法は、それぞれ単独で用いられてもよいし、両者が併用されてもよい。

- 20 上記配向膜を一旦形成させた後に、スペーサ粒子を配置したい位置のみの配向膜を除去、改質、被覆等の方法により後加工する方法としては、例えば、基板の全表面にスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_b$  である配向膜を均一に形成した後、スペーサ粒子を配置したい位置に非接触エネルギー照射を行い配向膜を除去又は改質して、スペーサ粒子分散液に対する接触角を  $\theta_a$  とする方法が挙げられる。このような本発明 2 の液晶表示装置用基板の製造方法もまた、本発明の 1  
25 つである。

この本発明の液晶表示装置用基板の製造方法においては、まず配向膜を形成し、この配向膜の表面にラビング処理を施して液晶の配向制御を行った後に、スペー

サ粒子を配置したい位置に局所的な非接触エネルギー照射を行うことが好ましい。

上記非接触エネルギー照射の方法としては、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下にエネルギー照射の焦点を絞ることが可能であって、ポリイミド系樹脂等の配向膜材料に分解、蒸散、燃焼、酸化等を施すことができるものであればどのような方法であってもよく特  
5 5 に限定されないが、例えば、レーザー照射、エキシマレーザー照射、コロナ放電処理、低温プラズマ処理等が挙げられる。これらの非接触エネルギー照射方法によれば、予め配向膜の表面にラビング処理を施して液晶の配向制御を行った後に、配向膜の表面に接触することなく、配向膜の除去又は改質を行うことが可能であるので、液晶の配向制御がなされた配向膜を比較的容易に得ることができる。ま  
10 10 た、これらの非接触エネルギー照射方法は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

また、スペーサ粒子を配置したい位置のみに配向膜を被覆する方法としては特に限定されないが、例えば、マスクを介しての蒸着、スパッタリング、CVD (Chemical Vapour Deposition) 法、プラズマ重合  
15 15 法等の処理方法により、配向膜の表面に異質の膜を形成させる方法が挙げられる。これらの処理方法は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

上記スペーサ粒子を配置したくない位置にのみ配向膜を形成する方法としては、例えば、スペーサ粒子分散液に対する接触角が $\theta_a$ である表面を有する基板に、感光性ポリイミド系樹脂前駆体又は感光性ポリイミド系樹脂を均一に塗工し、マ  
20 20 スクを介して露光及び現像して、スペーサ粒子を配置したい位置以外の基板表面上にパターン状にポリイミド系樹脂からなる配向膜を形成し、かつ、上記配向膜の表面のスペーサ粒子分散液に対する接触角を $\theta_b$ とする方法等が挙げられる。このような本発明2の液晶表示装置用基板の製造方法もまた、本発明の1つである。

25 25 この本発明の液晶表示装置用基板の製造方法は、基板上に一旦パターン状の配向膜を形成した後に、基板上全面にラビング処理を施す必要があるが、ポリイミド系樹脂からなる配向膜上に別の高極性膜を被覆した後にラビング処理を施しても、高極性膜が剥離するような問題が起こらないという長所を有する。また、基



板上の配向膜を形成させたい部分に対応する孔を有するパターンを形成したマスクを介して、基板上の配向膜の必要な部分にのみポリイミド系樹脂前駆体を蒸着、スパッタリング、CVD法、プラズマ重合法等の処理方法によって析出堆積させることにより、ポリイミド系樹脂からなる配向膜を形成してもよい。

- 5 本発明2の液晶表示装置用基板を用いて液晶表示装置を製造する方法であって、液晶表示装置用基板のスペーサ粒子分散液に対する接触角が $\theta_a$ である部分にスペーサ粒子分散液を吐出してスペーサ粒子を配置する液晶表示装置の製造方法もまた、本発明の1つである。

ここで用いられるスペーサ粒子及びスペーサ粒子分散液、スペーサ粒子分散液  
10 の吐出方法、基板上に着弾した液滴の乾燥方法等としては特に限定されず、従来公知のもの又は方法を用いてもよいが、本発明1の液晶表示装置の製造方法で用いたもの又は方法を用いることが好ましい。

このような方法によりスペーサ粒子を本発明2の液晶表示装置用基板上に選択的に配置した後、この基板と対向する基板とを周辺シール材を介して加熱圧着し、  
15 基板間に形成された空隙に液晶を充填することにより、所望の液晶表示装置を得ることができる。

本発明2の液晶表示装置用基板は、STN方式の液晶表示装置又はTFT方式の液晶表示装置のいずれにも適用することができる。

上記STN方式の液晶表示装置は、カラーフィルタが形成されているカラーフ  
20 イルタ基板とその対向に配置される対向基板とからなり、上記いずれの基板もストライプ状に形成された透明電極を有し、本発明2の液晶表示装置用基板は上記いずれの基板に用いられてもよい。

上記TFT方式の液晶表示装置は、カラーフィルタが形成されているカラーフ  
ィルタ基板とその対向に配置される対向基板とからなり、一般に対向基板はTFT  
25 素子等のアレイを有し、アレイ基板と呼ばれる。また、カラーフィルタ基板上には一般にベタ状の透明電極が形成され、アレイ基板上には素子と透明電極とが形成されており、本発明2の液晶表示装置用基板は上記いずれの基板に用いられてもよい。

本発明 2 の液晶表示装置用基板を用いれば、スペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_a$  である部分にスペーサ粒子分散液をインクジェット装置を用いて吐出するので、スペーサ粒子を基板の非表示部分に効率的かつ高い精度で選択的に配置することが可能であって、スペーサ粒子に起因する消偏現象の発生や光抜けによるコントラストや色調の低下がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる。

本発明 3 は、無機系微粒子及び／又は有機系微粒子の表面に、親水性官能基及び／又は炭素数 3 ～ 22 のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合しているスペーサ粒子と、水及び／又は親水性有機溶剤からなり、20℃における表面張力が 25 ～ 50 mN/m である媒体とからなり、スペーサ粒子が媒体中に単粒子状に分散しているスペーサ粒子分散液である。

本発明 3 のスペーサ粒子分散液に用いる上記無機系微粒子としては特に限定されないが、例えば、シリカ微粒子等が挙げられる。これらの無機系微粒子は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。また、上記有機系微粒子としては特に限定されないが、例えば、樹脂微粒子等が挙げられる。これらの有機系微粒子は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。更に、上記無機系微粒子及び有機系微粒子は、それぞれ単独で用いられてもよいし、両者が併用されてもよい。なかでも、液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない程度の適度な硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追従しやすく、更にセル内部でのスペーサの移動が比較的少ない等の長所を有していることから、樹脂微粒子が好適に用いられる。

上記樹脂微粒子を構成する樹脂としては、例えば、本発明 1 の液晶表示装置の製造方法に用いるスペーサ粒子に用いるものと同様のものを用いることができ、また、同様の方法により樹脂微粒子を得ることができる。

本発明 3 のスペーサ粒子分散液に用いるスペーサ粒子は、上記無機系微粒子又は有機系微粒子の表面に、親水性官能基及び／又は炭素数 3 ～ 22 のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト

ト重合により結合している。

上記親水性官能基としては特に限定されないが、例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホニル基、ホスホニル基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基及びチオエーテル基よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。なかでも、液晶との相互作用が少ないことから、水酸基、カルボキシル基及びエーテル基がより好適である。これらの親水性官能基は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

上記親水性官能基を有するビニル系単量体としては特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1, 4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリルアルコール、グリセリンモノアリルエーテル等の水酸基を有するビニル系単量体；（メタ）アクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸及びそれらの $\alpha$ -アルキル誘導体又は $\beta$ -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；上記不飽和ジカルボン酸のモノ2-（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル誘導体等のカルボキシル基を有するビニル系単量体； $\epsilon$ -ブチルアクリルアミドスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホニル基を有するビニル系単量体；ビニルホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェート等のホスホニル基を有するビニル系単量体；ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基を有するビニル系単量体；（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレートの末端アルキルエーテル、（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレートの末端アルキルエーテル、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のエーテル基を有するビニル系単量体；（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレート等の水酸基及びエーテル基を有するビニル系単量体；（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、ビニルピロリドン等のアミド基を有するビニル系単量体等が挙げられる。これらの親水性官能基を有するビニル系単量体は、単独で

用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

上記炭素数3～22のアルキル基としては特に限定されず、例えば、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-ヘプ  
5 プチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ノナデシル基、エイコデシル基、ヘニコシル基、ドコシル基、イソボルニル基等が挙げられる。これらの炭素数3～22のアルキル基は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

- 10 上記炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸と上記炭素数3～22のアルキル基とからなるエステル化合物；ビニルアルコールと上記炭素数3～22のアルキル基とからなるエステル化合物；ビニル基と上記炭素数3～22のアルキル基とからなるビ  
15 ニルエーテル化合物等が挙げられる。これらの炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

- 上記親水性官能基を有するビニル系単量体と炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体とは、それぞれ単独で用いられてもよいし、両者が併用されてもよい。なかでも、ビニル系熱可塑性樹脂を構成するビニル系単量体が、上記  
20 親水性官能基を有するビニル系単量体30～80重量%と上記炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体20～60重量%とを含有していることが好ましい。ビニル系単量体中における上記親水性官能基を有するビニル系単量体の含有量が30重量%未満であると、得られるスペーサ粒子が分散媒体中に十分に単粒子化した状態で分散することが難しくなって、凝集粒子が発生しやすくなり、  
25 インクジェット装置での安定的な吐出が困難となったり、セルギャップを正確に形成できなくなったりすることがあり、80重量%を超えると、液晶表示装置のセルを形成した際に、表示画素中にはみ出したスペーサの表面において液晶の異常配向を来たしやすくなって、表示品質の低下につながることもある。また、ビ

ニル系単量体中における上記炭素数 3 ～ 22 のアルキル基を有するビニル系単量体の含有量が 20 重量%未満であると、液晶表示装置のセルを形成した際に、表示画素中にはみ出したスペーサ粒子の表面において液晶の異常配向を来たしやすくなって、表示品質の低下につながることもあり、60 重量%を超えると、得られるスペーサ粒子の媒体中への分散安定性が低下することがある。

5     なお、微粒子の表面に上記親水性官能基及び／又は炭素数 3 ～ 22 のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂をグラフト重合により結合させてビニル系熱可塑性樹脂による表面被覆層を形成する際に、表面被覆層の厚みを厚くする等の目的で複数の異なった組成のビニル系熱可塑性樹脂層を積層する場合には、上記親水性官能基を有するビニル系単量体 30  
10   ～ 80 重量%と炭素数 3 ～ 22 のアルキル基を有するビニル系単量体 20 ～ 60 重量%とを含有してなる好ましいビニル系単量体の使用は、表面被覆層の最外層となるビニル系熱可塑性樹脂についてのみ考慮すればよい。これは、スペーサ分散やインクジェットインクに用いられる媒体に対する分散性や液晶異常配向の抑  
15   制等の機能はスペーサの表面近傍の状態によって発現するからである。

本発明 3 のスペーサ粒子分散液に用いるスペーサ粒子においては、上記微粒子の表面に上記ビニル系熱可塑性樹脂をグラフト重合させて化学的に結合固定することにより、微粒子表面にビニル系熱可塑性樹脂からなる表面被覆層を形成する。このような方法によって形成された表面被覆層は、インクジェットインク中や液  
20   晶表示装置のセル中で、表面被覆層の剥離や溶出等の問題を生じることが少ないので好ましい。なかでも、例えば特開平 11-223821 号公報に記載されているような、表面に還元性基を有する微粒子に酸化剤を反応させて微粒子表面にラジカルを発生させ、このラジカルを起点とするグラフト重合により微粒子表面にビニル系熱可塑性樹脂からなる表面被覆層を形成する方法が、密度が高く、充  
25   分な厚みを有する表面被覆層を形成することができることから好ましい。

本発明 3 のスペーサ粒子分散液における上記スペーサ粒子の含有量は、0.05 ～ 5 重量%であることが好ましい。0.05 重量%未満であると、吐出された液滴中にスペーサ粒子を含まなくなる確率が高くなり、5 重量%を超えると、イ

ンクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなったり、着弾した分散液滴中に含まれるスぺーサの数が多くなり過ぎて乾燥過程でスぺーサ粒子の移動が起こりにくくなったりすることがある。より好ましくは0.1～2重量%である。

上記スぺーサ粒子は、本発明3のスぺーサ粒子分散液中に単粒子状に分散されている。スぺーサ粒子分散液中に凝集物が存在すると、吐出精度が低下するばかりでなく、著しい場合はインクジェット装置のノズルに閉塞を起こす。

本発明3のスぺーサ粒子分散液を構成する媒体は、水及び／又は親水性有機溶剤からなる。一般にインクジェット装置は、媒体が水又は親水性有機溶剤である場合に安定的に吐出できる傾向があり、媒体が疎水性の強い有機溶剤である場合には、ヘッドを構成する部材が媒体に侵されたり、部材を接着する接着剤の一部が媒体中に溶出したりする等の問題が生じる。

上記水としては特に限定されず、例えば、イオン交換水、純水、地下水、水道水、工業用水等が挙げられる。これらの水は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

上記親水性有機溶剤としては特に限定されず、例えば、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のモノアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコールの多量体；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のプロピレングリコールの多量体；エチレングリコールの多量体やプロピレングリコールの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等の低級モノアルキルエーテル類；エチレングリコールの多量体やプロピレングリコールの多量体のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル等の低級ジアルキルエーテル類；エチレングリコールの多量体やプロピレングリコールの多量体のモノアセテート、ジアセテート等のアルキルエステル類；1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール

ール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-  
ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、1, 5-ペンタンジオ  
ール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2,  
5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等  
5 のジオール類；ジオール類のエーテル誘導体；ジオール類のアセテート誘導体；  
グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、  
1, 2, 5-ペンタントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエ  
タン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類；多価アルコール類のエー  
テル誘導体；多価アルコール類のアセテート誘導体等や、ジメチルスルホキシド、  
10 チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、  
γ-ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン、スルホラン、ホ  
ルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、  
N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、α-テルピ  
ネオール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビス-β-ヒドロ  
15 キシエチルスルホン、ビス-β-ヒドロキシエチルウレア、N, N-ジエチルエ  
タノールアミン、アビエチノール、ジアセトンアルコール、尿素等が挙げられる。  
これらの親水性有機溶剤は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用され  
てもよい。又、水及び親水性有機溶剤は、それぞれ単独で用いられてもよいし、  
両者が併用されてもよい。

20 本発明3のスぺーサ粒子分散液の媒体の20℃における表面張力は、25～5  
0 mN/mである。この範囲を逸脱すると、本発明3のスぺーサ粒子分散液のイ  
ンクジェット装置による吐出性や吐出精度が不十分となる。

本発明3のスぺーサ粒子分散液の媒体は、1気圧の条件下における沸点が10  
0℃未満の液体を含有することが好ましい。このような液体は、スぺーサ粒子分  
25 散液を基板上に吐出してから乾燥させる際に、比較的低い温度で揮発することか  
ら、乾燥温度を低く設定することができる。乾燥温度を低く設定すれば、媒体の  
乾燥の際に配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうのを抑制すること  
ができる。より好ましくは、沸点70℃以上100℃未満の有機溶剤を含有する

である。このような有機溶剤としては、例えば、エタノール、*n*-プロパノール、*2*-プロパノール等の低級モノアルコール類や、アセトン等が挙げられる。

上記沸点 100℃未満の液体は、20℃における表面張力が 25 mN/m 以下であることが好ましい。一般に、インクジェット装置は、吐出する液体の表面張力が 25～50 mN/m であると良好な吐出精度を示す。一方、基板上に吐出された分散液滴の表面張力が高い方が、スぺーサ粒子を乾燥過程で移動させやすい。沸点 100℃未満の液体の表面張力が 25 mN/m 以下であると、吐出時にはスぺーサ粒子分散液の表面張力を比較的低くでき良好な吐出精度が得られる一方、基板上に着弾後はスぺーサ粒子分散液中の他の成分より先に揮散するため分散液の表面張力が高くなり、スぺーサの移動が起こり易くなる。

本発明 3 のスぺーサ粒子分散液の媒体における、上記沸点 100℃未満の液体の含有量は、10～80 重量%であることが好ましい。10 重量%未満であると、比較的低い乾燥温度において、分散液の乾燥速度が遅くなり、生産効率が低下することがあり、80 重量%を超えると、インクジェット装置のノズル付近のスぺーサ粒子分散液が乾燥し易くなり、インクジェット吐出性を損なったり、スぺーサ粒子分散液の製造時やタンクで乾燥しやすくなったりし、凝集粒子の発生する可能性が高くなる。

本発明 3 のスぺーサ粒子分散液の媒体は、1 気圧の条件下における沸点が 150℃以上の液体を含有することが好ましい。このような液体は、スぺーサ粒子分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥して吐出精度が低下するのを防いだり、スぺーサ粒子分散液の製造時やタンクで乾燥して凝集粒子が発生するのを抑制したりする。より好ましくは、150℃以上 200℃以下の液体を含有することである。このような液体としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の低級アルコールエーテル類が挙げられる。

上記沸点 150℃以上の液体は、20℃における表面張力が 30 mN/m 以上であることが好ましい。30 mN/m 以上であると、スぺーサ粒子分散液の液滴が基板上に着弾後、より低沸点の液体が揮散した後に、スぺーサ粒子分散液の表



面張力が高く保たれ、スぺーサの移動が起こり易くなる。

本発明 3 のスぺーサ粒子分散液の媒体における、上記沸点 150℃以上の含有量は、10～80重量%であることが好ましい。10重量%未満であると、スぺーサ粒子分散液の乾燥による吐出精度低下や凝集粒子の発生が起こり易くなること  
5 があり、80重量%を超えると、乾燥時間が著しくかかり効率が低下するばかりでなく、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示画質の低下が起こり易くなる。

本発明 3 のスぺーサ粒子分散液は、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、粘接着性付与剤、粘性調整剤、pH調整剤、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤等の各種添加剤  
10 の1種類又は2種類以上を含有してもよい。

本発明 3 のスぺーサ粒子分散液は、インクジェット方式により液晶表示装置用基板上の任意の位置に配置するのに好適に用いることができる。用いることのできるインクジェット装置としては特に限定されず、上述のものを用いることができる。

15 本発明 3 のスぺーサ粒子分散液を用いれば、インクジェット装置を用いて液晶表示装置用基板上に吐出する場合に極めて吐出性に優れ、また、乾燥後には液晶表示装置のセルギャップを正確に保ち得るので、均質な表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる。更に、液晶表示装置のセル中で画素内にスぺーサ粒子がはみ出した場合でも、スぺーサ表面での液晶異常配向が起こりにくく、優  
20 れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

25

#### (実施例 1)

##### (1) スぺーサ粒子の調製

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン 15 重量部、イソオクチルアクリレート 5 重量部に重合開始剤として過酸化ベンゾイル 1.3 重量部を均一に混合

し、次にポリビニルアルコール（クラレ社製「GL-03」）の3%水溶液20重量部、ドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入しよく攪拌した後、イオン交換水140重量部を添加した。この溶液を攪拌しながら窒素気流下80℃で15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、アセトンを揮散させてスパーサ粒子を得た。得られた微粒子の平均粒子径は5  $\mu\text{m}$ でCV値は3.0%であった。

## (2) スパーサ粒子の表面処理

得られた微粒子の5重量部をジメチルスルホキシド（DMSO）20重量部及びヒドロキシエチルメタクリレート20重量部中に投入し、ソニケータによって分散させた後均一に攪拌を行った。次いで、反応系に窒素ガスを導入し30℃にて2時間攪拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/Lの硝酸第2セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応を続けた。

重合反応終了後反応液を取り出し、3  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて粒子と反応液とを濾別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄した後、真空乾燥器にて減圧乾燥を行い、表面処理されたスパーサ粒子を得た。

## (3) スパーサ粒子分散液の調製

得られた表面処理されたスパーサ粒子を所定の粒子濃度になるように必要量を取り、表1に記載した組成の分散媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させスパーサ粒子分散液1を調製した。得られたスパーサ粒子分散液1は10  $\mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去し、インクジェット装置での評価に供した。

## (4) 基板上へのスパーサ粒子の配置

口径30  $\mu\text{m}$ のヘッドを搭載したピエゾ方式のインクジェット装置を使用して、上記スパーサ粒子分散液を表2に示した初期温度の基板上へ吐出した。

基板としては、表面にITO透明電極を備えたカラーフィルタガラス板上に、

スピコート法によってポリイミド中間体（東レ社製、「LP-64」）を均一に塗布し、150℃で乾燥した後に280℃で90分間焼成して硬化させた配向膜を形成したものをを用いた。

5 カラーフィルタ基板には、カラーフィルタの画素間に幅が20μmのブラックマトリクスが形成されているので、スペーサ粒子をインクジェット装置にてこのブラックマトリクス上に150μm間隔で配置することとした。また、スペーサ粒子の散布密度は100個/mm<sup>2</sup>となるように調整して配置するようにした。

吐出する際には、ステージに取り付けたヒータによってステージを加熱した。

10 ステージ上の基板に吐出されたスペーサ粒子分散液を乾燥させるために、吐出の終わった基板を、表2に示した所定の温度に加熱されたホットプレート上に速やかに移して乾燥させた。吐出時初期の基板温度と乾燥用ホットプレート温度が異なる場合には、基板の表面温度は緩やかに上昇していった。

目視で媒体が完全に乾燥したのを確認した後、更にそのままの温度で30分間放置した。

15 このようにしてスペーサを配置したカラーフィルタ基板と対向基板を周辺シール材を用いて貼り合わせ、シール材を150℃で1時間加熱することにより硬化させて、セルギャップ5μmの空セルを作製し、これに真空法で液晶を充填した後封口剤で注入口を封止して液晶表示セルを得た。

## 20 (5) 評価

スペーサ粒子分散液の20℃における表面張力、分散性と、基板上にスペーサ粒子分散液を吐出した際の着弾径D<sub>1</sub>と乾燥後のスペーサ粒子付着径D<sub>2</sub>、スペーサ粒子の配置性、液晶表示装置としての表示品質、液晶の純度について、下記の指標に基いて評価した。

25 結果を表2に示した。

(スペーサ粒子分散液の分散性の評価)

スペーサ分散液を目開き10μmのステンレスメッシュで濾過したときの目詰

まり、及び、沈降したスぺーサ粒子の再分散を目視により観察して、下記判定基準により分散性を評価した。

◎：ステンレスメッシュに殆ど目詰まりがなく、スぺーサ分散液はスムーズに通過した。また、スぺーサ粒子の再分散は良好であった。

5 ○：ステンレスメッシュをスぺーサ分散液が通過したが、濾過後のステンレスメッシュに若干の目詰まりが認められた。スぺーサ粒子の再分散は良好であった。

△：ステンレスメッシュに目詰まりが多く、スぺーサ分散液はスぺーズに通過しなかったが、時間をかけることにより濾過することができた。また、経時的に沈降したスぺーサは容器を振っても再分散しなかった。

10 ×：ステンレスメッシュの目詰まりが甚だしく、スぺーサ分散液が全く通過しなかった。また、経時的に沈降したスぺーサは容器を振っても再分散しなかった。

15 (スぺーサ粒子の配置性の評価)

スぺーサ分散液をステンレスメッシュ（目開き  $10\mu\text{m}$ ）で濾過して凝集物を除去した後、ピエゾ方式の口径  $30\mu\text{m}$  のヘッドを搭載したインクジェット装置を用いて、基板上へ吐出した。

上記基板としては、表面にITO透明電極を備えたカラーフィルタガラス基板上にスピコート法によってポリイミド中間体（商品名「LP-64」、東レ社製）を均一に塗布し、 $150^{\circ}\text{C}$  で乾燥した後に  $280^{\circ}\text{C}$  で90分間焼成し硬化させて配向膜を形成したものをを用いた。上記カラーフィルタガラス基板は、カラーフィルタの画素間に幅  $20\mu\text{m}$  のブラックマトリクスが形成されているもので、インクジェット装置によってこのブラックマトリクス上に  $150\mu\text{m}$  間隔でスぺーサを配置するものとした。また、スぺーサの散布密度は  $100\text{個}/\text{mm}^2$  となるように調整して配置するようにした。上記スぺーサの配置の際には、室温の基板をステージ上に置き、吐出の終わった基板を速やかに  $90^{\circ}\text{C}$  に加熱したホットプレート上に移して乾燥させた。目視で媒体が完全に乾燥したのを確認した後、

更にそのままの温度で30分間放置した。上記方法でスペーサを基板上に配置した後、配置状況を顕微鏡で観察し、下記判定基準によりスペーサ粒子の配置性を評価した。

- ◎：スペーサ粒子の配置された各ラインは等間隔で真っ直ぐであり、光抜けは認められなかった。
- ：スペーサ粒子の配置された各ラインは等間隔で真っ直ぐであるが、わずかな光抜けが認められた。
- △：スペーサ粒子の配置されたラインの間隔が不揃いで、多数の光抜けが認められた。
- 10 ×：基板上にスペーサ粒子が殆ど吐出されないため配置されず、多数の光抜けが認められた。

(液晶表示装置の表示品質の評価 (1))

- ：表示領域中にスペーサ粒子が全く認められず、配向膜の汚染も認められなかった。
- 15 △：表示領域中にわずかなスペーサ粒子が認められたが、配向膜汚染は認められなかった。
- △×：表示領域中にわずかなスペーサ粒子が認められ、配向膜汚染が原因と思われるシミ状の光抜けがわずかに認められた。
- 20 ×：表示領域中にスペーサ粒子が多数認められたが、配向膜汚染が原因と思われるシミ状の光抜けはなかった。
- ××：表示領域中にスペーサ粒子が多数認められ、配向膜汚染が原因と思われるシミ状の大きな光抜けが認められた。

25 (液晶表示装置の表示品質の評価 (2))

- ◎：スペーサ粒子の表示領域へのはみ出しは認められなかった。
- ：スペーサ粒子が表示領域へ非常にわずかにのはみ出ししていた。
- △：スペーサ粒子の表示領域へのはみ出しが認められた。

×：スペーサ粒子の表示領域へのはみ出しと、これに起因する光抜けが認められた。

(液晶の純度の評価)

- 5      スペーサ粒子 0.1 g を液晶（商品名「ZLI-4720-000」、メルク社製）2 mL 中に分散させ、80℃で200時間放置した後、液晶を回収し、ガスクロマトグラフィーによって液晶の純度を測定した。

(実施例 2～6、比較例 1～6)

- 10      実施例 1 で作製した表面処理したスペーサ粒子を用いて表 1 の組成のスペーサ粒子分散液を調製し、これを用いて表 2 の条件で基板上へのスペーサ粒子の配置を行い、評価を行った以外は実施例 1 と同様にした。

なお、スペーサ粒子分散液 5 は媒体の揮発性が高く、分散処理を行う容器の器壁にスペーサの凝集物が発生し、また、ステンレスメッシュの濾過によって目詰

- 15      まりが発生した。

表 1

		スペーサ粒子分散液				
		1	2	3	4	5
20	組成 (重量%)					
	イソプロピルアルコール	20	20	30	—	90
	エチレングリコール	60	60	—	70	—
	水	20	20	70	30	10
	スペーサ粒子	0.5	6.0	0.5	0.5	0.5

表 2

	スパーサ 粒子 分散液	表面張力 (mN/m)	分散性	初期基板 温度(°C)	ホットプレート 温度(°C)	乾燥完了時 基板温度 (°C)	乾燥完了 時間(秒)	着弾径D <sub>1</sub> (μm)	付着径D <sub>2</sub> (μm)	スパーサ 粒子 配置性	表示品質 (1)	表示品質 (2)	液晶 純度 (%)
実施例1	1	35	◎	45	45	45	13	80	16	◎	○	◎	100
実施例2	1	35	◎	45	70	60	8	80	19	◎	○	◎	100
実施例3	1	35	◎	20	20	20	1700	80	25	◎	△	△	100
実施例4	1	35	◎	20	70	60	15	80	15	◎	○	◎	100
実施例5	4	64	○	20	70	60	35	70	20	◎	△ <sup>x</sup>	△	100
実施例6	4	64	○	20	90	80	20	70	23	◎	△ <sup>x</sup>	△	100
比較例1	1	35	◎	100	100	100	0.5	80	110	△	x x	x	100
比較例2	1	35	◎	80	80	80	1	80	95	△	x	x	100
比較例3	1	35	◎	45	150	100	1	80	130	△	x x	x	100
比較例4	2	35	◎	20	70	60	13	100	70	△	x	x	100
比較例5	3	29	○	20	70	60	20	120	80	△	x	x	100
比較例6	5	29	◎	20	70	60	1	—	—	x	—	—	100

## (実施例 7)

## (1) スペーサ粒子の作製

セパラブルフラスコ内に、ジビニルベンゼン 15 重量部、イソオクチルアクリレート 5 重量部及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル 1.3 重量部を投入し、均一に攪拌混合した。次に、ポリビニルアルコール（商品名「クラレポバール GL-03」、クラレ社製）の 3 重量%水溶液 20 重量部及びドデシル硫酸ナトリウム 0.5 重量部を投入し、均一に攪拌混合した後、イオン交換水 140 重量部を投入した。次いで、窒素ガス気流下、この混合水溶液を攪拌しながら 80℃で 10 15 時間重合反応を行って微粒子を得た。得られた微粒子を熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮散させて、スペーサ粒子を得た。得られたスペーサ粒子の平均粒子径は 5  $\mu\text{m}$  であり、CV 値は 3.0% であった。

## (2) スペーサ粒子の表面処理

15 得られたスペーサ粒子 5 重量部をイオン交換水 20 重量部及びヒドロキシエチルメタクリレート 10 重量部からなる混合水溶液中に投入し、ソニケータによって分散させた後、均一に攪拌混合した。次に、反応系を窒素ガスで置換し、30℃で 2 時間攪拌を継続した。次いで、反応系に 1N の硝酸水溶液で調製した 0.1 mol/L の硝酸第 2 セリウムアンモニウム水溶液 10 重量部を添加し、5 時  
20 間重合反応を行った後、反応液を取り出し、3  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて粒子と反応液とを濾別した。得られた粒子をエタノール及びアセトンで十分に洗浄した後、真空乾燥機で減圧乾燥を行って、表面にビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合されたスペーサ粒子を得た。

## 25 (3) スペーサ粒子分散液の調製

得られたスペーサ粒子を粒子濃度が 0.3 重量% となるように必要量を秤取し、イソプロピルアルコール 20 重量部、エチレングリコール 60 重量部及びイオン交換水 20 重量部の混合液からなる媒体中にゆっくり添加し、ソニケータによっ



て十分に攪拌混合して均一に分散させた後、目開き  $10\ \mu\text{m}$  のステンレスメッシュで濾過し、凝集物を除去して、スぺーサ粒子分散液を調製した。

#### (4) 基板の作製

- 5     カラーフィルタの画素間に幅  $15\ \mu\text{m}$  のブラックマトリクスが形成されており、着色層上にオーバーコートをした上にITO透明ベタ電極が形成されているカラーフィルタ基板を用いて、下記3種類の基板を作製した。

- ①基板A：上記カラーフィルタ基板のITO透明ベタ電極上の全面にポリイミド系樹脂からなる配向膜を均一に形成した。この配向膜上でカラーフィルタのブラックマトリクス部分に、図2に示すように、ストライプ状に幅  $8\ \mu\text{m}$  のレーザー加工を施して、表面の配向膜（ポリイミド系樹脂）を除去し、下地のITOを露出させた基板Aを作製した。得られた基板Aの露出したITO面の(3)で得られたスぺーサ粒子分散液に対する接触角  $\theta_a$  は  $25^\circ$  であり、表面の配向膜の(3)で得られたスぺーサ粒子分散液に対する接触角  $\theta_b$  は  $50^\circ$  であった。
- 15     ②基板B：上記カラーフィルタ基板のITO透明ベタ電極上の全面に感光性ポリイミド系樹脂前駆体を塗工し、マスクを介して露光し、現像することによって、カラーフィルタのブラックマトリクス部分に、図2に示すように、ポリイミド系樹脂からなる配向膜が形成されていず、ストライプ状に幅  $8\ \mu\text{m}$  に下地のITOが露出した基板Bを作製した。得られた基板Bの露出したITO面の(3)で得られたスぺーサ粒子分散液に対する接触角  $\theta_a$  は  $25^\circ$  であり、表面の配向膜（ポリイミド系樹脂）の(3)で得られたスぺーサ粒子分散液に対する接触角  $\theta_b$  は  $45^\circ$  であった。
- 20     ③基板C：レーザー加工を施さなかったこと以外は①の場合と同様にして、ITO透明ベタ電極上の全面にポリイミド系樹脂からなる配向膜が形成された基板Cを作製した。得られた基板Cの表面の配向膜（ポリイミド系樹脂）の(3)で得られたスぺーサ粒子分散液に対する接触角  $\theta_b$  は  $50^\circ$  であった。

#### (5) 基板上へのスぺーサ粒子の配置

ピエゾ方式の口径  $30\text{ }\mu\text{m}$  のヘッドを搭載したインクジェット装置を用いて、基板A（カラーフィルタ基板）上のレーザー加工を施して露出させたストライプ状のITO面（スペーサ粒子分散液に対する接触角  $\theta_a : 25^\circ$ ）に  $120\text{ }\mu\text{m}$  間隔で各  $35\text{ pL}$  のスペーサ粒子分散液を吐出した後、乾燥させて、スペーサ粒子を配置し、スペーサ粒子を配置した基板A（カラーフィルタ基板）を作製した。なお、スペーサ粒子の配置密度は  $150\text{ 個}/\text{mm}^2$  となるように調整して配置した。また、スペーサ粒子の配置の際には、常温の基板をステージ上に置いてスペーサ粒子分散液を吐出し、吐出の完了した基板を速やかに  $90^\circ\text{C}$  に加熱したホットプレート上に移して乾燥させ、目視で媒体が乾燥したのを確認した後、更に  $90^\circ\text{C}$  の雰囲気下に  $30$  分間放置して完全に乾燥させた。

次に、スペーサ粒子を配置した基板A（カラーフィルタ基板）と対向アレイ基板とを貼り合わせるために、周辺シール材をスクリーン印刷法で印刷し、両者を貼り合わせた後、シール材を  $160^\circ\text{C}$  で  $90$  分間加熱して硬化させ、セルギャップが  $5\text{ }\mu\text{m}$  の空セルを作製した。次いで、この空セル中に真空法で所定量のTN型用液晶を充填し、封口剤で注入口を封止した後、 $120^\circ\text{C}$  で  $30$  分間加熱処理して、TF T型液晶表示装置を作製した。

上記で得られたTF T型液晶表示装置の表示品質の評価を行ったところ、画素部分に存在するスペーサ粒子は認められず、また、スペーサ粒子近辺の液晶の異常配向に起因する光抜け等の表示不良は全く認められなかった。なお、上記評価は、 $4.2$  ボルトの電圧を印加して電子顕微鏡で拡大した映像を目視観察することにより行った。

#### （実施例8）

スペーサ粒子を配置する基板として実施例7で作製した基板B（カラーフィルタ基板）を用い、この基板B（カラーフィルタ基板）上の露出したストライプ状のITO面（スペーサ粒子分散液に対する接触角  $\theta_a : 25^\circ$ ）にスペーサ粒子分散液を吐出したこと以外は実施例1の場合と同様にして、スペーサ粒子を配置した基板B（カラーフィルタ基板）及びTF T型液晶表示装置を作製した。

得られたT F T型液晶表示装置の表示品質の評価を実施例7の場合と同様にして行ったところ、画素部分に存在するスペーサ粒子は認められず、また、スペーサ粒子近辺の液晶の異常配向に起因する光抜け等の表示不良は全く認められなかった。

5

(比較例7)

スペーサ粒子を配置する基板として実施例7で作製した基板C (カラーフィルタ基板) を用い、この基板C (カラーフィルタ基板) 上の配向膜 (ポリイミド系樹脂) 面 (スペーサ粒子分散液に対する接触角  $\theta_b$  :  $50^\circ$ ) にスペーサ粒子分散液を吐出したこと以外は実施例7の場合と同様にして、スペーサ粒子を配置した基板C (カラーフィルタ基板) 及びT F T型液晶表示装置を作製した。

10

得られたT F T型液晶表示装置の表示品質の評価を実施例7の場合と同様にして行ったところ、画素部分の周囲に若干のスペーサ粒子の存在が認められ、また、スペーサ粒子近辺の液晶の異常配向に起因する光抜けが認められた。

15

実施例7、8及び比較例7で作製したスペーサ粒子分散液の $20^\circ\text{C}$ における表面張力、分散性と、基板上にスペーサ粒子分散液を吐出したときのスペーサ粒子の配置性、液晶表示装置としての表示品質、液晶の純度について、上述と同様の方法により評価した。

20

結果を表3に示した。

表 3

	表面張力 (mN/m)	分散性	スペーサ 粒子 配置性	表示品質 (1)	表示品質 (2)	液晶 純度 (%)
実施例7	35	◎	◎	○	◎	100
実施例8	35	◎	◎	○	◎	100
比較例7	35	◎	◎	△	○	100

25

## (実施例 9)

## (1) スペーサ種粒子の作製

セパラブルフラスコ内に、ジビニルベンゼン 15 重量部、イソオクチルアクリレート 5 重量部及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル 1.3 重量部を投入し、  
5 均一に攪拌混合した。次に、ポリビニルアルコール（商品名「クラレポバール G L-03」、クラレ社製）の 3 重量%水溶液 20 重量部及びドデシル硫酸ナトリウム 0.5 重量部を投入し、均一に攪拌混合した後、イオン交換水 140 重量部を投入した。次いで、窒素ガス気流下、この水溶液を攪拌しながら 80℃で 15 時間重合反応を行って微粒子を得た。得られた微粒子を熱水及びアセトンで充分  
10 に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮散させて、スペーサ種粒子を得た。得られたスペーサ種粒子の平均粒子径は 5  $\mu\text{m}$  であり、CV 値は 3.0%であった。

## (2) スペーサ粒子の作製

15 得られたスペーサ種粒子 5 重量部を、ジメチルスルホキシド 20 重量部、ヒドロキシメタクリレート 10 重量部、イソブチルメタクリレート 8 重量部及びメタクリル酸 2 重量部からなる混合単量体中に投入し、ソニケータによって分散させた後、均一に攪拌混合した。次に、反応系を窒素ガスで置換し、30℃で 2 時間攪拌を継続した。次いで、反応系に 1N の硝酸水溶液で調製した 0.1 mol/L の硝酸第 2 セリウムアンモニウム水溶液 10 重量部を添加し、5 時間重合反応  
20 を行った後、反応液を取り出し、3  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて粒子と反応液とを濾別した。得られた粒子をエタノール及びアセトンで充分に洗浄した後、真空乾燥機で減圧乾燥を行って、スペーサ種粒子の表面にビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合されたスペーサ粒子 (A) を得た。

25

## (3) 媒体の調製

エチレングリコール 60 重量部、イソプロピルアルコール 20 重量部及びイオン交換水 20 重量部を均一に攪拌混合して、媒体 (a) を調製した。

#### (4) スペーサ分散液の調製

スペーサ粒子 (A) 0.5 重量部を媒体 (a) 100 重量部中にゆっくり添加し、ソニケータにより均一に攪拌混合して、スペーサ分散液を作製した。

5

#### (5) 評価

実施例 9～13 及び比較例 8～10 で得られたスペーサ粒子分散液の 20℃における表面張力、分散性と、基板上にスペーサ粒子分散液を吐出したときのスペーサ粒子の配置性、液晶表示装置としての表示品質、液晶の純度について、上述  
10 と同様の方法により評価した。

結果を表 6 に示した。

#### (実施例 10～13 及び比較例 8～10)

混合単量体の組成を表 4 に示す組成としたこと以外は実施例 9 と同様にして、ス  
15 ペーサ種粒子の表面にビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合されたスペーサ (B)  
～スペーサ (D) を作製した。

また、ヒドロキシエチルメタクリレート 10 重量部、イソブチルメタクリレート 8 重量部及びメタクリル酸 2 重量部からなる混合単量体を酢酸エチル中でラジカル溶液重合した後、減圧乾燥により酢酸エチルを除去して得た固形樹脂を粉碎  
20 して樹脂粉体を得た。次いで、得られた樹脂粉体 2 重量部と実施例 9 で得られた  
スペーサ種粒子 5 重量部とを用い、特開 2000-347191 号公報に記載の  
実施例 1 と同様にして、高速気流中衝撃法によってスペーサ種粒子の表面に被覆  
層が形成されたスペーサ (E) を作製した。

一方、媒体の組成を表 5 に示す組成としたこと以外は上記と同様にして、媒体  
25 (b)～媒体 (d) を調製した。

スペーサと媒体との組み合わせを表 6 に示す組み合わせとしたこと以外は実施  
例 9 と同様にして、スペーサ分散液を作製し、評価を行った。

結果を表 6 に示した。

表 4

		スペーサ粒子					
		A	B	C	D	E	
5	スペーサ種粒子(重量部)		5	5	5	5	5
	混合単量体組成 (重量部)	イソブチルメタクリレート	8	14	2	4	0.8
		ラウリルメタクリレート	—	—	—	4	—
		メチルメタクリレート	—	—	—	—	—
		ヒドロキシエチルメタクリレート	10	6	18	10	1
		メタクリル酸	2	—	—	2	0.2
		ジメチルスルホキシド	20	20	20	20	—
作製方法		グラフト重合	グラフト重合	グラフト重合	グラフト重合	高速気流中衝撃法	
10							

表 5

15

		媒体			
		a	b	c	d
組成 (重量部)	イソプロピルアルコール	20	50	5	70
	エチレングリコール	60	—	40	—
	イオン交換水	20	50	55	30
20℃表面張力(mN/m)		35	27	53	23

20

25

表 6

	スぺーサ粒子分散液		評価					
	スぺーサ粒子	媒体	表面張力 (mN/m)	分散性	スぺーサ粒子 の配置性	液晶表示セルの 表示品質(1)	液晶表示セルの 表示品質(2)	液晶の純度 (%)
実施例9	A	a	35	◎	◎	○	◎	100
実施例10	B	a	35	△	○	△	○	100
実施例11	C	a	35	◎	◎	○	◎	100
実施例12	D	a	35	○	○	△	○	100
実施例13	A	b	27	◎	△	△	○	100
比較例8	C	c	53	◎	x	△	x	100
比較例9	A	d	23	△	x	x	x	100
比較例10	E	a	35	◎	◎	○	◎	99.5

表 4～表 6 から明らかなように、実施例 9～13 のスペーサ分散液は、分散性、スペーサの配置性、液晶表示セルの表示品質及び液晶の純度の全てについて良好又は優れた性能を発現した。

これに対し、媒体の 20℃における表面張力が 50 mN/m を超えていた比較例 8 のスペーサ分散液、媒体の 20℃における表面張力が 25 mN/m 未満であった比較例 9 のスペーサ分散液は、いずれも基板上へのスペーサの配置性が悪かったので、液晶表示セルの表示品質を評価することができなかった。また、グラフト重合ではなく、高速気流中衝撃法によって作製したスペーサを用いた比較例 10 のスペーサ分散液は、液晶の純度が劣っていた。

10

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、インクジェット方式によってスペーサ粒子を基板上の任意の位置に正確に配置することができる液晶表示装置の製造方法、液晶表示装置用基板、液晶表示装置用基板の製造方法、及び、スペーサ粒子分散液を提供できる。

15



## 請求の範囲

1. インクジェット方式によりスぺーサ粒子分散液を吐出してスぺーサ粒子を基板上の任意の位置に配置する液晶表示装置の製造方法であって、  
前記基板上に着弾した前記スぺーサ粒子分散液の着弾径 $D_1$ と、前記スぺーサ粒子分散液が乾燥した後に残るスぺーサ粒子付着径 $D_2$ とが下記式(1)の関係を満たす

ことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \quad (1)$$

2. スぺーサ粒子分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度が前記スぺーサ粒子分散液に含有される最も低沸点の液体の沸点より $20^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の液晶表示装置の製造方法。

3. スぺーサ粒子分散液が基板上に着弾したときの基板表面温度が前記スぺーサ粒子分散液に含有される最も低沸点の液体の沸点より $20^{\circ}\text{C}$ 以上低い温度であり、かつ、スぺーサ粒子分散液が完全に乾燥するまでの間の基板表面温度が $90^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の液晶表示装置の製造方法。

4. スぺーサ粒子分散液は、沸点 $100^{\circ}\text{C}$ 未満の液体を $10\sim 80$ 重量%含有する媒体とスぺーサ粒子とからなり、前記スぺーサ粒子の含有量が $0.05\sim 5$ 重量%であることを特徴とする請求の範囲第1、2又は3項記載の液晶表示装置の製造方法。

5. スぺーサ粒子分散液は、沸点 $100^{\circ}\text{C}$ 未満の液体 $10\sim 80$ 重量%と沸点 $150^{\circ}\text{C}$ 以上の液体 $80\sim 10$ 重量%とを含有する媒体とスぺーサ粒子とからなり、前記スぺーサ粒子の含有量が $0.05\sim 5$ 重量%であることを特徴とする請求の

範囲第 1、2 又は 3 項記載の液晶表示装置の製造方法。

6. スペーサ粒子分散液は、基板上の配向膜に対する接触角が  $25 \sim 70^\circ$  であることを特徴とする請求の範囲第 1、2、3、4 又は 5 項記載の液晶表示装置の製造方法。

7. 一定のパターンに従って配列した画素領域と前記画素領域を画する遮光領域とからなるカラーフィルタが形成された液晶表示装置用の基板であって、前記画素領域に相当する領域にはスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_b$  である配向膜が存在し、前記遮光領域に相当する領域の少なくとも一部にはスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_a$  である部分が存在し、かつ、前記  $\theta_b$  と  $\theta_a$  とが下記式 (2) で表される関係を満たすことを特徴とする液晶表示装置用基板。

$$\theta_a < \theta_b \quad (2)$$

8. 請求の範囲第 7 項記載の液晶表示装置用基板を製造する方法であって、基板の全表面にスペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_b$  である配向膜を均一に形成した後、スペーサ粒子を配置したい位置に非接触エネルギー照射を行い配向膜を除去又は改質して、スペーサ粒子分散液に対する接触角を  $\theta_a$  とすることを特徴とする液晶表示装置用基板の製造方法。

9. 請求の範囲第 7 項記載の液晶表示装置用基板を製造する方法であって、スペーサ粒子分散液に対する接触角が  $\theta_a$  である表面を有する基板に、感光性ポリイミド系樹脂前駆体又は感光性ポリイミド系樹脂を均一に塗工し、マスクを介して露光及び現像して、スペーサ粒子を配置したい位置以外の基板表面上にパターン状にポリイミド系樹脂からなる配向膜を形成し、かつ、上記配向膜の表面のスペーサ粒子分散液に対する接触角を  $\theta_b$  とすることを特徴とする液晶表示装置用基板の製造方法。

10. 請求の範囲第7項記載の液晶表示装置用基板を用いて液晶表示装置を製造する方法であって、前記液晶表示装置用基板のスペーサ粒子分散液に対する接触角が $\theta_a$ である部分にスペーサ粒子分散液を吐出してスペーサ粒子を配置することを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

5

11. 無機系微粒子及び／又は有機系微粒子の表面に、親水性官能基及び／又は炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合しているスペーサ粒子と、

水及び／又は親水性有機溶剤からなり、20℃における表面張力が25～50 m

10 N/mである媒体とからなり、

前記スペーサ粒子が前記媒体中に単粒子状に分散している

ことを特徴とするスペーサ粒子分散液。

12. ビニル系単量体は、親水性官能基を有するビニル系単量体30～80重量

15 %と、炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体20～60重量%と

を含有していることを特徴とする請求の範囲第11項記載のスペーサ粒子分散液。

13. 親水性官能基は、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基及びチオエーテル基よりなる群か

20 ら選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第11又12項

記載のスペーサ粒子分散液。

図 1

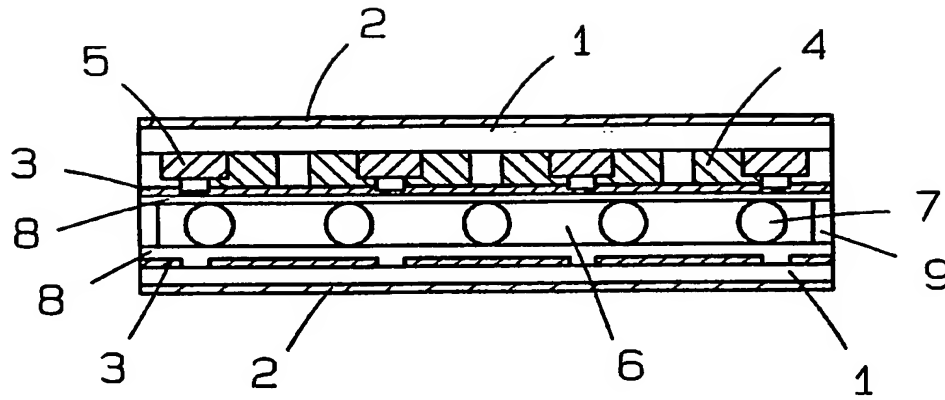
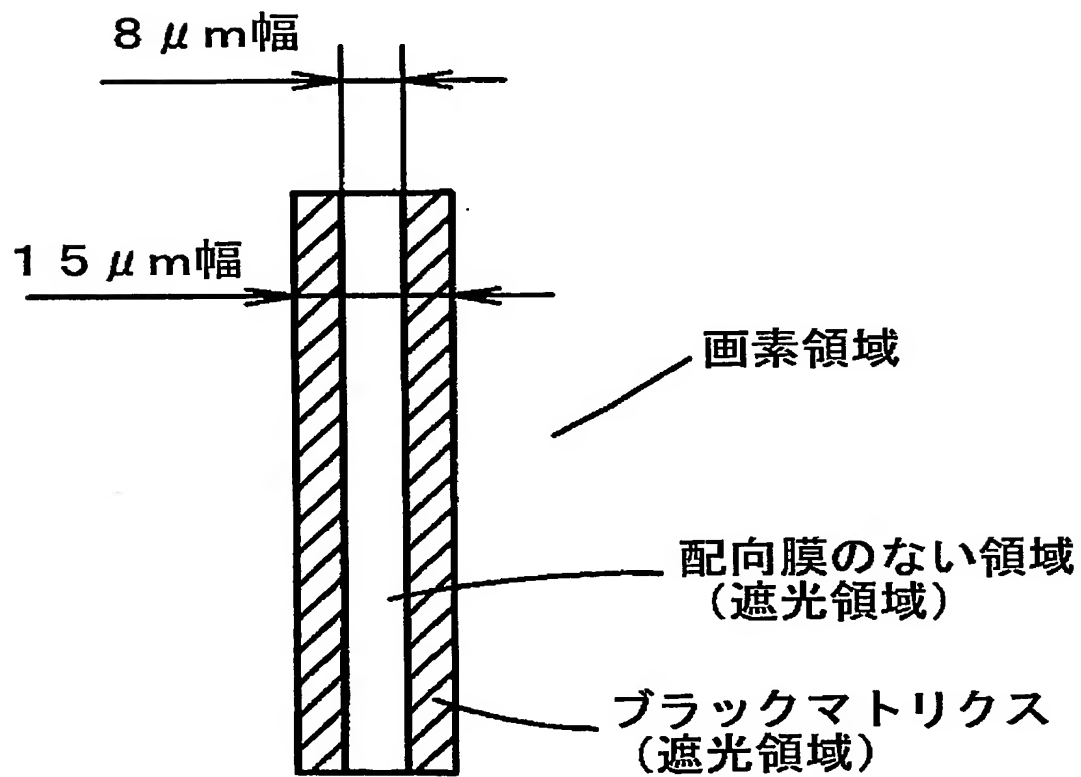


図 2



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02F1/1339

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02F1/1339

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-188235 A (セイコーエプソン株式会社) 2001. 07. 10、全文、全図 (ファミリーなし)	1-6
X	J P 2001-051280 A (宇部日東化成株式会社)	7-8
Y	2001. 02. 23、全文、全図 (ファミリーなし)	9-10
Y	J P 09-043612 A (株式会社日立製作所) 1997. 02. 14、全文、全図 (ファミリーなし)	9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 07. 03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井口 猶二



2 X

9119

電話番号 03-3581-1101 内線 3295



## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求項1-6に記載の発明は、スぺーサ粒子分散液の着弾径に関するものである。

請求項7-10に記載の発明は、画素領域と遮光領域におけるスぺーサ粒子分散液に対する接触角に関するものである。

請求項11-13に記載の発明は、スぺーサ粒子の表面の材料及び媒体の材料に関するものである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03699

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G02F1/1339

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G02F1/1339

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-188235 A (Seiko Epson Corp.), 10 July, 2001 (10.07.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
X Y	JP 2001-051280 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01), Full text; all drawings (Family: none)	7-8 9-10
Y	JP 09-043612 A (Hitachi, Ltd.), 14 February, 1997 (14.02.97), Full text; all drawings (Family: none)	9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 July, 2003 (08.07.03)

Date of mailing of the international search report  
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03699

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-024083 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 January, 1999 (29.01.99), Full text; all drawings (Family: none)	10
X	JP 7-300587 A (Natoco Paint Co., Ltd.), 14 November, 1995 (14.11.95), Full text; all drawings (Family: none)	11-13
X	JP 10-226512 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 25 August, 1998 (25.08.98), Full text; all drawings (Family: none)	11-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03699

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claims 1-6 relates to the landing diameter of a spacer particle dispersion.

The invention of claim 7-10 relates to the angle of contact of the spacer particle dispersion in a pixel area and a light-shielding area.

The invention of claims 11-13 relates to the material of the surface of spacer particles and the material of a medium.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.